

FACULTAD DE CIENCIAS
GRADO EN QUÍMICA
TRABAJO FIN DE GRADO
CURSO ACADÉMICO 2017-2018

TÍTULO:

Preparación y caracterización de fotocatalizadores basados en TiO_2 por síntesis hidrotermal. Modificación y cuantificación de la química superficial.

AUTOR:

Javier Fabregat Martínez

RESUMEN

La fotocatalisis heterogénea es un método de oxidación avanzada ampliamente utilizado en la degradación de contaminantes. Entre los fotocatalizadores más empleados se encuentra el dióxido de titanio, un material barato y abundante que presenta elevada resistencia a la corrosión y no es tóxico. El TiO_2 comercial P25 de Evonik (antes Degussa) es el más utilizado y, aunque proporciona buenos resultados, se sigue investigando en métodos de síntesis de TiO_2 con mejores propiedades texturales y cristalinas.

El objetivo del presente trabajo ha sido obtener TiO_2 con mejores propiedades texturales y estructurales que P25, así como estudiar la modificación de su química superficial. Para ello, se partió de un novedoso método de síntesis hidrotermal descrito por Cano-Casanova y col. (2018) y se introdujo, como variable en la preparación de algunas muestras, la eliminación del tratamiento térmico final, con el fin de investigar la influencia de este sobre las propiedades del material. Para modificar la química superficial se trataron muestras del fotocatalizador P25 con H_2SO_4 , H_3PO_4 y H_2O_2 .

La caracterización textural se llevó a cabo mediante isothermas de adsorción-desorción de N_2 a -196°C y de adsorción de CO_2 a 0°C . Las muestras obtenidas por el método hidrotermal presentaron una superficie específica más elevada que P25, siendo especialmente destacable la superficie de los materiales que no fueron tratados térmicamente. Por otro lado, los tratamientos con H_2SO_4 a concentraciones por encima de 1 M y con H_3PO_4 0.5 M produjeron una disminución de la porosidad del material, posiblemente por la destrucción parcial de la misma por la elevada concentración de aniones sulfato y fosfato.

Las propiedades cristalinas se determinaron mediante difracción de rayos X, observándose menor tamaño de cristal y mayor contribución de fase amorfa en las muestras hidrotermales, especialmente en las que no fueron tratadas térmicamente. Esto es debido a que el tratamiento térmico dio lugar a un aumento de la cristalinidad del material (con mayores tamaños de cristales de rutilo). También se observó que el tratamiento de P25 con H_2SO_4 disminuyó ligeramente la contribución cristalina de la fase anatasa en todas las muestras y aumentó la contribución amorfa.

Para cuantificar la química superficial se utilizó la técnica de termogravimetría. Los materiales obtenidos por síntesis hidrotermal presentaron mayor química superficial y humedad que el fotocatalizador P25, especialmente los no tratados térmicamente.

Respecto a las muestras tratadas con H_2SO_4 , éstas presentaron mayor contenido en grupos OH superficiales, a la vez que mayor humedad.

Por último, se hicieron ensayos catalíticos de oxidación de propeno en fase gas para determinar la eficiencia de los diferentes fotocatalizadores obtenidos. Se obtuvo una muy buena conversión con los materiales que fueron preparados por el método hidrotermal respecto a P25, en especial con los que no fueron tratados térmicamente, ya que presentaron superficies específicas muy superiores. En contraposición, las muestras tratadas con H_2SO_4 presentaron actividades bajas, lo cual puede ser debido a su baja superficie específica.

Estos resultados destacan que la porosidad parece tener más influencia que la química superficial para esta aplicación.

Palabras clave: Fotocatálisis, TiO_2 , síntesis hidrotermal, química superficial.

ABSTRACT

Heterogeneous photocatalysis is an advanced oxidation method widely used in the degradation of pollutants. Titanium dioxide is one of the most used photocatalysts due to it is a cheap and abundant material, it has high resistance to corrosion and is nontoxic. Commercial P25 titanium dioxide from Evonik (formerly Degussa) is the most widely used and, although it provides good conversion results, research into new methods that provide TiO_2 with better textural and crystalline properties is still being performed.

The objective of this work has been to obtain TiO_2 with better textural and structural properties than P25 as well to study the modification of its surface chemistry. For this purpose, a novel hydrothermal synthesis method described in the article by Cano-Casanova et al. (2018) was selected as starting point, and the elimination of the final heat treatment was introduced as a preparation variable to analyse its influence on the properties of the material. To modify the surface chemistry, P25 were treated with H_2SO_4 , H_3PO_4 and H_2O_2 .

The textural characterization was carried out by N_2 adsorption-desorption isotherms at -196°C and CO_2 adsorption isotherms at 0°C . The samples obtained by the hydrothermal method shown higher surface area than P25, especially those that had not been thermally treated. On the other hand, treatments with H_2SO_4 at concentrations above 1 M and with 0.5 M H_3PO_4 produced a decrease in the porosity of the material. This may be due to the destruction of the porosity produced by the high concentration of sulfate and phosphate anions.

The crystalline properties were determined by X-ray diffraction, observing a smaller crystal size and a larger contribution of amorphous phase in the hydrothermal samples, especially in those that had not been thermally treated. This is because the heat treatment resulted in an increase in the crystallinity of the material (with larger sizes of rutile crystals). It was also observed that the treatment of P25 with H_2SO_4 slightly decreased the crystalline contribution of the anatase phase in all the samples, and increased the amorphous contribution.

In order to quantify the surface chemistry, the thermogravimetry technique was used. It showed that the materials obtained by hydrothermal synthesis present higher surface chemistry and humidity than the reference photocatalyst P25, especially those that had not been thermally treated. Respect to the samples treated with H_2SO_4 , a larger surface OH groups' content, as well as higher humidity, were obtained.

Finally, catalytic tests of propene oxidation in gas phase were carried out to determine the efficiency of the different prepared photocatalysts. A very good conversion was obtained with those materials obtained by the hydrothermal method respect to P25, especially with those that had not been treated, since they presented much higher specific surface areas. In contrast, the samples treated with H_2SO_4 presented low activities, which may be due to their low specific surface area.

These results remark that porosity seems to have stronger influence than surface chemistry for this application.

Keywords: Photocatalysis, TiO_2 , hydrothermal synthesis, surface chemistry.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Emisión de COVs	1
1.2. Fotocatálisis heterogénea	3
1.2.1. Aspectos generales	3
1.2.2. Factores que influyen en la fotocatálisis heterogénea	4
1.3. Dióxido de titanio (TiO ₂)	6
1.3.1. Ventajas y desventajas del uso de TiO ₂ como fotocatalizador	6
1.3.2. Estructura	7
1.4. Síntesis hidrotermal	9
2. OBJETIVOS	10
3. MATERIALES Y MÉTODOS	11
3.1. Materiales	11
3.2. Método de síntesis y modificación de la química superficial	12
3.2.1. Síntesis hidrotermal	12
3.2.2. Modificación de la química superficial	12
3.3. Técnicas de caracterización	13
3.3.1. Isotermas de adsorción-desorción	13
3.3.2. Difracción de rayos X	17
3.3.3. Termogravimetría	20
3.3.4. Estudio de la oxidación fotocatalítica de propeno	21
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	23
4.1. Caracterización textural	23
4.1.1. Muestra obtenidas por síntesis hidrotermal	23
4.1.2. P25 modificada	24
4.2. Propiedades cristalinas	27
4.3. Química superficial	30
4.3. Estudio de la actividad fotocatalítica	32
5. CONCLUSIONES	34
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	36

1. INTRODUCCIÓN

En esta sección se abordan los antecedentes del tema de investigación del presente trabajo. Entre ellos se encuentran la problemática ambiental causada por la acción antropológica, especialmente la emisión de compuestos orgánicos volátiles (COVs). Se hace referencia a la fotocatálisis heterogénea como técnica de oxidación para la degradación de estos contaminantes. Asimismo, se discuten los parámetros más influyentes en el proceso fotocatalítico y las características a tener en cuenta a la hora de seleccionar el fotocatalizador. En este sentido, se profundiza en el TiO_2 como semiconductor, describiendo sus características fisicoquímicas y su papel como fotocatalizador.

1.1. Emisión de COVs

La contaminación ambiental ejercida por el ser humano es uno de los problemas más graves de la sociedad. Los efectos nocivos que causan los contaminantes ambientales están ampliamente estudiados. Entre los contaminantes atmosféricos más problemáticos destacan los compuestos orgánicos volátiles (COVs)^{1,2,3}. Estos compuestos se encuentran en el medio en concentraciones de pocas ppm y son capaces de producir oxidantes fotoquímicos mediante reacciones producidas por la luz solar en presencia de óxidos de nitrógeno, contribuyendo a fenómenos como la lluvia ácida, el deterioro de la capa de ozono, el cambio climático y el smog fotoquímico. Además, son un problema de salud pública, ya que son capaces de provocar alteraciones del sistema nervioso y son potencialmente cancerígenos y teratogénicos^{4,5,6}.

La Tabla 1.1 muestra algunos de los COVs presentes en ambientes interiores y exteriores.

Tabla 1.1. Algunos de los COVs más estudiados⁷.

Benceno	Butano	Tricloroetileno
Etileno	Formaldehído	Propeno
Acetaldehído	Heptano	Xileno
Propeno	Tolueno	n-Pentano

Las emisiones de COVs que tienen su origen en los procesos industriales (Figura 1.1) están relacionadas directa o indirectamente con el petróleo y sus derivados: vapores de vehículos generados por combustión incompleta (olefinas, parafinas y compuestos

aromáticos), industrias de lacas y pinturas (alcanos y cicloalcanos), fabricación de plásticos y adhesivos (metiletilcetona, derivados de tipo nafta, tricloroetano y compuestos clorados). Por otro lado, entre los COVs que destacan por encontrarse en ambientes interiores se encuentra el humo del tabaco, que es fuente de propano y propeno^{8,9}.

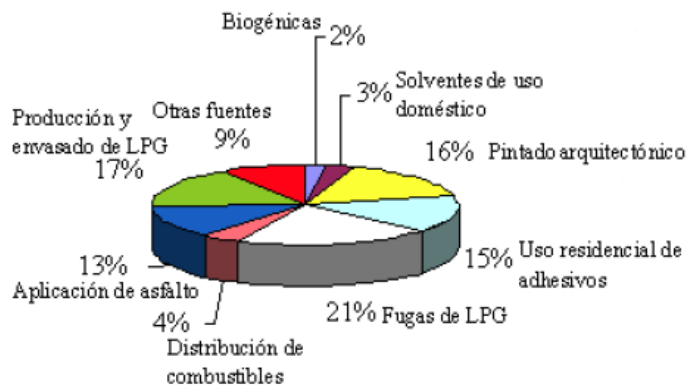


Figura 1.1. Principales fuentes de COVs de origen industrial.

Como consecuencia de esto, los organismos gubernamentales han incrementado el interés por la protección del medio ambiente, creando políticas para reducir las emisiones de estos contaminantes. Se han desarrollado numerosas tecnologías para el tratamiento de estos contaminantes en función de si se desea reciclar la sustancia tratada o destruirla (Figura 1.2). Entre ellas, se pueden destacar los reactores térmicos y catalíticos, adsorbedores, condensadores o sistemas de separación por membrana. Recientemente han ido acaparando especial interés los procesos de oxidación avanzada (POAs), que consisten en la degradación de los contaminantes debilitando sus enlaces. Entre ellos, destaca la fotocatalísis heterogénea, de la que se habla a continuación.

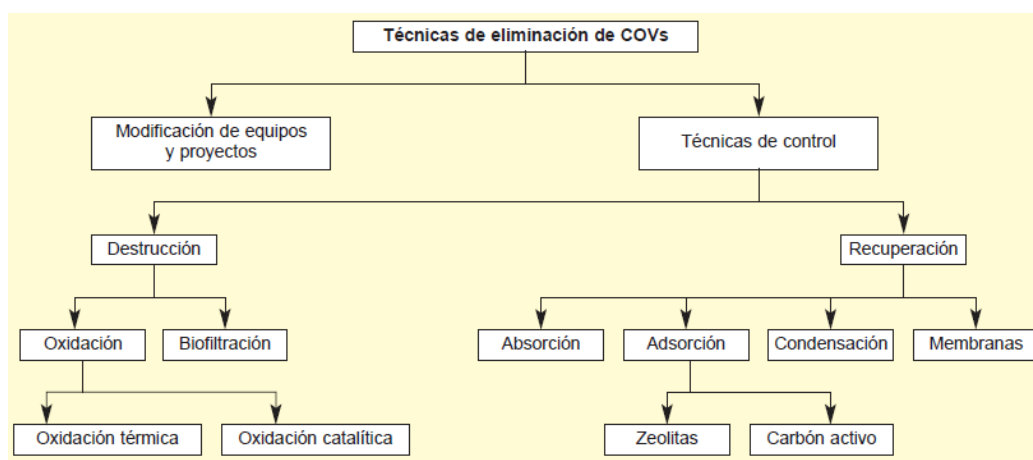


Figura 1.2. Métodos de eliminación de COVs.

1.2. Fotocatálisis heterogénea

1.2.1. Aspectos generales

La fotocatálisis heterogénea es uno de los procesos de oxidación avanzada que permite la degradación de contaminantes mediante reacciones en la que se encuentran en contacto dos o más fases. Se basa en la excitación de un sólido, que suele ser un semiconductor de banda ancha, mediante la absorción de luz de longitud de onda adecuada. La luz con la que se irradia al material tiene que tener la energía suficiente para igualar o superar la energía de banda prohibida (band-gap) del semiconductor.

Cuando el material es irradiado con luz se produce la excitación de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, generándose pares electrón/hueco (e^-/h^+). Estos pares electrón/hueco tienen un gran potencial oxidante/reductor y pueden migrar y fijarse en posiciones de la superficie del catalizador^{10,11}.

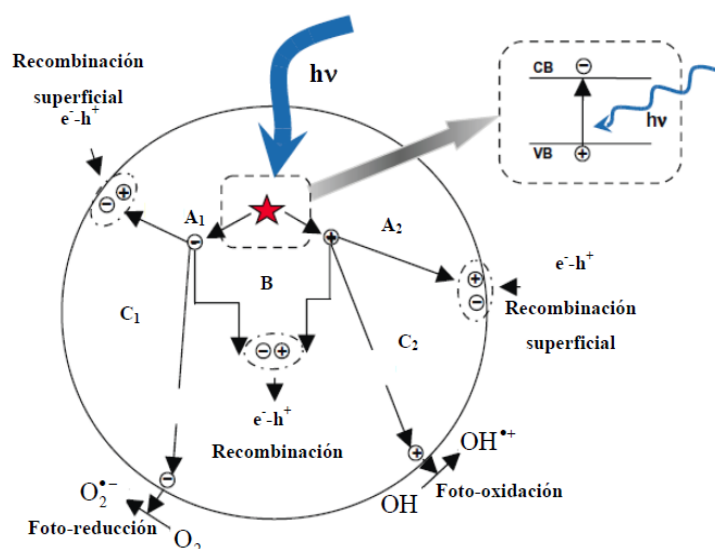
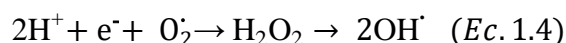
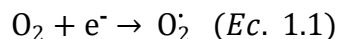


Figura 1.3. Representación de los procesos que tienen lugar en la superficie del fotocatalizador cuando es irradiado con luz¹².

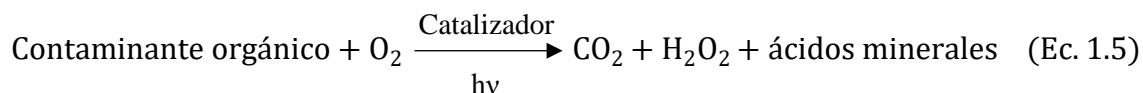
Los huecos formados en la banda de valencia pueden oxidar especies dadoras de electrones, mientras que los electrones promocionados pueden reducir especiesceptoras. Las especies dadoras de electrones suelen ser moléculas de agua o grupos hidroxilo, mientras que la especie aceptora suele ser oxígeno molecular. Como resultado, se generan radicales hidroxilo y aniones superóxido que participan en las reacciones de degradación de contaminantes.

Los aniones superóxido se generan por la interacción de un electrón (e^-) de la banda de conducción con el O_2 adsorbido (ecuación 1.1). Sin embargo, los radicales hidroxilo se pueden generar de tres formas distintas: por la interacción de los huecos (h^+) de la

banda de valencia con los grupos OH superficiales (ecuación 1.2), por interacción de un hueco (h^+) con una molécula de agua (ecuación 1.3) o por la combinación del anión superóxido generado por el O_2 con un electrón y dos protones (ecuación 1.4).



Los radicales hidroxilo generados son especies altamente reactivas con un elevado potencial rédox (2.80V)¹³. Además, presentan baja selectividad, lo que supone una ventaja ya que son capaces de oxidar casi cualquier especie orgánica, obteniéndose idealmente como productos CO_2 y H_2O (y, en ocasiones, ácidos minerales). A continuación, se resume la reacción global de fotocátalisis heterogénea en la superficie del catalizador (ecuación 1.5)¹⁴:



Sin embargo, en competencia con los procesos de transferencia de carga tienen lugar procesos de recombinación, en los que los pares electrón-hueco se recombinan antes de reaccionar con las especies adsorbidas en la superficie catalítica¹⁵. La recombinación puede tener lugar tanto en el seno como en la superficie del semiconductor, influyendo negativamente en el proceso fotocatalítico. En consecuencia, la eficiencia de las reacciones fotocatalíticas depende de varios factores¹⁶.

1.2.2. Factores que influyen en la fotocátalisis heterogénea

El semiconductor seleccionado debe tener capacidad para generar pares e^-/h^+ con un tiempo de vida suficiente para participar en las reacciones *redox* que degradan los contaminantes. Esta propiedad viene definida por su estructura electrónica de bandas, resultante del solapamiento de los orbitales atómicos. La banda de valencia, de menor energía, y la banda de conducción, de mayor energía, determinan la energía prohibida, de interés para el proceso fotocatalítico. Por tanto, hay que tener en cuenta que el potencial

de la banda de conducción sea lo suficientemente positivo para oxidar los grupos hidroxilo, así como que el potencial de la banda de valencia sea lo suficientemente negativo para reducir el oxígeno molecular.

En la Figura 1.4 se compara la posición relativa de las bandas de valencia y de conducción de varios semiconductores utilizados en fotocátalisis, entre los que destacan ZnO, SnO₂, Fe₂O₃, WO₃, Cd y TiO₂^{17,18}.

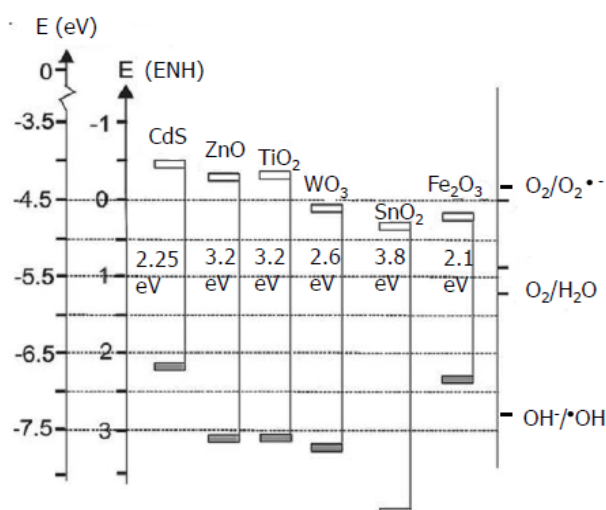


Figura 1.4. Posición relativa de la banda de valencia (BV) y de la banda de conducción (BC) de algunos semiconductores utilizados en fotocátalisis^{15,19}.

También la cantidad de fotocatalizador utilizada es un aspecto importante, ya que ésta constituye la fuente de generación de pares e^-/h^+ . Para bajas cantidades de fotocatalizador, la concentración de éste es directamente proporcional a la velocidad de reacción. Sin embargo, a partir de un valor límite esta dependencia es cada vez menor, debido al aumento significativo de la dispersión y al apantallamiento de la radiación, impidiendo la iluminación de todo el fotocatalizador²⁰.

La superficie específica juega un papel muy importante, ya que cuanto mayor superficie específica tenga el fotocatalizador, mejor será el contacto entre el sólido y la especie contaminante, así como el grado de hidroxilación superficial. El tamaño de partícula determina la posición de átomos en posiciones superficiales. Por regla general, son de mayor interés los fotocatalizadores con una distribución de tamaño de partícula pequeño y uniforme.

En cuanto a las propiedades cristalinas del fotocatalizador destacan el grado de cristalinidad, la proporción de fases y el tamaño de cristal²¹. Su importancia radica en la producción de los pares e^-/h^+ y su disponibilidad para participar en las reacciones *redox*.

En determinados fotocatalizadores hay fases que son catalíticamente más activas que otras. Por tanto, cuanto mayor proporción de fases activas, mayor será la eficiencia catalítica. Considerando que las reacciones fotocatalíticas tienen lugar en la interfase entre el fotocatalizador y el fluido, y que las partículas de TiO_2 tienen muy poca superficie interna, la eficiencia del proceso depende mucho del tamaño de cristal. En general, interesa que el tamaño de cristal sea pequeño, maximizando la relación superficie/volumen. Sin embargo, a partir de un valor crítico (aproximadamente inferior a 10 nm), la eficacia del proceso catalítico disminuye debido a la modificación de la estructura electrónica, produciéndose un incremento de la separación entre bandas²². Además, pequeñas variaciones en el diámetro cristalino producen un importante efecto sobre la recombinación e^-/h^+ superficial o en volumen. Según Zhang y col., (1998)²³ el tamaño óptimo para minimizar el efecto producido por estos fenómenos es 5-20 nm. Sin embargo, otros autores (Jung y col., 2002) determinaron valores ligeramente más altos²⁴, lo que parece indicar que el óptimo depende de las condiciones experimentales.

Otro aspecto a tener en cuenta es la humedad, ya que el agua adsorbida por la superficie del material es capaz de reaccionar con los huecos y generar grupos hidroxilo²⁵, que intervienen en el proceso fotocatalítico.

1.3. Dióxido de titanio (TiO_2)

1.3.1. Ventajas y desventajas del uso de TiO_2 como fotocatalizador

Como se ha mencionado anteriormente, numerosos semiconductores son utilizados en la degradación catalítica de contaminantes atmosféricos de naturaleza orgánica. Sin embargo, el TiO_2 es el más material más estudiado en aplicaciones de fotocatálisis, ya que ha mostrado ser el fotocatalizador con mayor actividad en las reacciones estudiadas. Además de su actividad relativamente alta, el TiO_2 posee otras características que hacen que su uso como fotocatalizador sea eficiente. Entre ellas destacan^{19, 26}:

- Alta resistencia a la fotocorrosión. El TiO_2 solo ha demostrado ser degradado bajo radiación en medios fuertemente ácidos en presencia de aniones sulfato.
- Estabilidad química elevada. Solo puede ser disuelto en ácido fluorhídrico o sulfúrico muy concentrado. A temperaturas elevadas, especies reductoras como CO , H_2 y NH_3 pueden reducir los cationes Ti^{4+} a Ti^{3+} .
- Química superficial. La superficie del TiO_2 es polar y, por tanto, hidrofílica. Al entrar en contacto con agua ésta es quimisorbida y disociada, generando

grupos -OH que, dependiendo de su localización, tienen diferentes grados de reactividad.

- Es químicamente inerte y no es tóxico.
- Es un material abundante en la corteza terrestre.

En contraposición, su energía de banda prohibida (3.0-3.2 eV) no permite el aprovechamiento de la luz solar para su uso en reacciones fotocatalíticas, lo que en algunos casos encarece bastante el proceso.

Son varias las marcas bajo las que se comercializa dióxido de titanio, siendo el fotocatalizador P25 de Evonik (anteriormente Degussa) el más utilizado en experimentos de oxidación fotocatalítica. Este fotocatalizador es ampliamente utilizado como material de referencia para comparar con fotocatalizadores sintetizados por nuevos métodos de preparación^{27,28}.

La síntesis de P25 se lleva a cabo mediante la hidrólisis de tetracloruro de titanio en presencia de oxígeno y nitrógeno a temperaturas por encima de 1200°C²⁹. Aunque con él se obtienen buenos resultados de conversión, se intentan desarrollar nuevos métodos de síntesis que permitan obtener TiO₂ con mejores propiedades texturales y cristalinas.

En la Tabla 1.3 se muestran las características del dióxido de titanio de Evonik:

Tabla 1.2. Características del fotocatalizador P25 de Evonik^{29,30,31,32}.

TiO ₂ P25 Evonik	
- Pureza: 99.5%	- Tamaño de partícula: 20 – 50 nm
- Área superficial: 50 m ² /g	- Proporción de fases aproximada: 70% anatasa, 30% rutilo

1.3.2. Estructura

El dióxido de titanio se presenta en la naturaleza en tres formas polimórficas: anatasa, rutilo y brookita (Figura 1.5). La fase rutilo es la termodinámicamente más estable. Sin embargo, se pueden encontrar anatasa y brookita debido a su lenta cinética de transformación en rutilo. De las tres fases, las más estudiadas son anatasa y rutilo, ya que son las que se obtienen habitualmente con los medios de convencionales de síntesis, siendo en general la anatasa la fase más fotoactiva^{33,34}.

La estequiometría del dióxido de titanio es TiO_{2-x}, lo que hace que sea un semiconductor extrínseco tipo n. Esto es debido a la presencia de un pequeño número de vacantes de oxígeno, compensadas por iones Ti⁴⁺. Su estructura se puede describir como cadenas de octaedros de TiO₆ en las que seis aniones O²⁻ rodean un catión Ti⁴⁺, formando un

octaedro²⁷. En función de cómo se establezcan las uniones entre los octaedros unitarios aparece una fase u otra. La anatasa y el rutilo presentan estructura tetragonal, mientras que la brookita cristaliza en forma ortorrómbica.



Figura 1.5. Estructura de las diferentes fases del TiO_2 : a) anatasa, b) rutilo y c) brookita.

En la anatasa, cada octaedro se encuentra en contacto con ocho octaedros vecinos (cuatro compartiendo una de las caras y cuatro compartiendo un vértice), mientras que en el rutilo cada octaedro se encuentra en contacto con diez octaedros vecinos (ocho compartiendo los vértices y dos compartiendo las caras). Además, en la anatasa la distancia entre los enlaces Ti-Ti es mayor, mientras que los enlaces Ti-O son más largos en el rutilo²⁷.

En cuanto a su estructura electrónica, la banda de valencia está constituida por el solapamiento de orbitales 2p del oxígeno, mientras que la banda de conducción está formada por los niveles 3d de los cationes Ti^{4+} ³⁵. Las diferencias entre las tres fases cristalinas del TiO_2 dan como resultado diferentes propiedades electrónicas, de forma que cada fase tiene una energía de banda prohibida (*band-gap*) distinta: 3.20 eV para la anatasa, 3.00 eV para el rutilo y 3.15 eV para la brookita^{36,37}. Estas energías de banda prohibida corresponden a radiaciones de longitudes de onda de 384, 410 y 393 nm, respectivamente^{33, 36}. En la Tabla 1.2, se muestran algunas de las propiedades fisicoquímicas de las diferentes fases cristalinas del TiO_2 :

Tabla 1.3. Propiedades fisicoquímicas de las tres fases del TiO_2 ³³.

Fase	Anatasa	Rutilo	Bookita
Estructura cristalina	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrómbica
Eg (eV)	3.20	3.00	3.15
Parámetros de celda (Å)	a= 5.445	a= 5.445	a= 5.445
	c= 9.184	c= 9.184	b= 9.184
			c= 5.145
Densidad (g/cm³)	4.06	4.21	4.13

1.4. Síntesis hidrotermal

De entre los distintos métodos de síntesis de TiO_2 , el método de síntesis hidrotermal ha sido poco estudiado y está despertando interés en la actualidad. Este método, que tradicionalmente se ha empleado para obtener otros materiales, como cerámicos, polímeros o metales, se puede utilizar para la síntesis de TiO_2 con un alto grado de cristalinidad y muy buenas propiedades texturales^{38,39,40}.

Una particularidad del método de síntesis hidrotermal es que los reactivos pasan a la disolución por acción del disolvente, de la temperatura y la presión generadas. Por tanto, con esta técnica se consigue que especies que tienen una muy baja solubilidad (como el precursor del dióxido de titanio) se disuelvan mejor que en condiciones habituales⁴¹.

El precursor y el disolvente se calientan en un sistema cerrado, que suele ser un autoclave de acero inoxidable con el interior recubierto de teflón. El calentamiento se lleva a cabo a temperaturas superiores al punto de ebullición del disolvente, aumentando de esta forma la presión, y favoreciendo la interacción entre el disolvente y el precursor⁴².

La concentración de ácido utilizado en la hidrólisis, así como la naturaleza del anión, tienen un papel determinante en las propiedades del TiO_2 obtenido, ya que afectan al proceso de nucleación y crecimiento del cristal^{43,44,45}. Se pueden emplear varios ácidos en este tipo de síntesis. Entre ellos destacan el ácido nítrico, clorhídrico, sulfúrico y acético^{46,47,48}. Estudios recientes han comprobado que los aniones sulfato y acetato retardan la formación de la fase rutilo^{46,47}. Sin embargo, los aniones cloruro y nitrato favorecen la formación de esta fase, obteniéndose semiconductores de TiO_2 con cristales de menor tamaño⁴⁷.

2. OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo es la síntesis de dióxido de titanio con mejores propiedades texturales y mayor grado de cristalinidad que el fotocatalizador de referencia P25. Para ello, se sintetizaron varios materiales basados en TiO_2 utilizando un novedoso método de síntesis hidrotérmal, descrito en el artículo de Cano-Casanova y col. (2018). Además, se introdujo una variante en el proceso, la eliminación del tratamiento térmico final de algunas muestras, con el fin de estudiar su influencia en las propiedades de los materiales obtenidos.

Análogamente se estudió el efecto que tiene la química superficial en la actividad fotocatalítica. Para ello, se trataron varias muestras del fotocatalizador comercial de referencia P25 con H_2SO_4 a diferentes concentraciones, con el objetivo de producir un mayor contenido en grupos $-\text{OH}$ capaces de participar en las reacciones *redox* de degradación de contaminantes. El H_2SO_4 se comparó también con H_3PO_4 y H_2O_2 para determinar la influencia del agente oxidante.

Para la caracterización de los materiales se utilizaron las siguientes técnicas: isothermas de adsorción-desorción de N_2 y CO_2 (textura porosa), difracción de rayos X (cristalinidad) y termogravimetría (química superficial). Por último, se llevaron a cabo ensayos fotocatalíticos de eliminación de propeno en fase gas con los materiales sintetizados, de forma que se pudiera, por un lado, evaluar los materiales sintetizados en la oxidación fotocatalítica de propeno y, por otro, estudiar el efecto de los distintos parámetros (propiedades texturales, composición cristalina y química superficial) en la actividad fotocatalítica para esta reacción en estas condiciones experimentales.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

En esta sección se describen los materiales y procedimientos utilizados para la síntesis de TiO_2 por el método hidrotermal, así como para la modificación de la química superficial del fotocatalizador P25 con diferentes ácidos. Por otro lado, se describen las técnicas de caracterización empleadas para determinar las propiedades texturales y cristalinas, la química superficial y la actividad catalítica de los fotocatalizadores obtenidos.

3.1. Materiales

La Tabla 3.1 muestra los reactivos utilizados en la síntesis hidrotermal de los distintos fotocatalizadores de TiO_2 .

Tabla 3.1. Reactivos y materiales utilizados.

Producto	Fórmula química	Pureza (%)	Estado	Fabricante
Tetraaisopropóxido de titanio	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4$	≥ 97	Líquido	Sigma Aldrich
Ácido clorhídrico	HCl	37	Líquido	Fisher Chemical
Etanol Absoluto	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	≥ 99.8	Líquido	Sigma Aldrich

Los reactivos y materiales empleados en la modificación de la química superficial de P25 y de las muestras obtenidas por el método hidrotermal se recogen en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Reactivos y materiales utilizados.

Producto	Fórmula química	Pureza (%)	Estado	Fabricante
Dióxido de titanio	TiO_2	99.5	Sólido	Evonik
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	96	Líquido	Fisher Chemical
Ácido fosfórico	H_3PO_4	98	Líquido	Panreac
Peróxido de hidrógeno	H_2O_2	*	Líquido	Panreac
2-Propanol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	99.8	Líquido	Sigma-Aldrich

* La botella de H_2O_2 no proporcionaba datos de pureza en porcentaje. Por ello, la disolución de H_2O_2 0.5 M se preparó a partir de la especificación: 30 g H_2O_2 /100 ml de disolución.

Por último, en la Tabla 3.3 aparecen los gases utilizados en los ensayos fotocatalíticos.

Tabla 3.3. Reactivos y materiales utilizados.

Gas	Fórmula química	Concentración (ppmv)	Pureza (%)
Propeno (en aire)	C ₃ H ₆	100	-
Helio	He	-	≥ 99.999

3.2. Método de síntesis y modificación de la química superficial

3.2.1. Síntesis hidrotermal

Se mezclan 4 ml de tetraisopropóxido de titanio y 20 ml de etanol absoluto en un autoclave de acero inoxidable recubierto de teflón. Se pone en agitación a temperatura ambiente durante 1 hora y, posteriormente, se introduce en un baño de ultrasonidos durante 30 minutos. Transcurrido el tiempo, se añade gota a gota una mezcla preparada con 4 ml de HCl 0.8 M y 10 ml de etanol absoluto, y se deja en agitación durante una hora. Transcurrido ese tiempo se observa la formación de un gel, indicativo de la síntesis de TiO₂. Posteriormente se lleva a cabo un tratamiento hidrotermal a 180°C durante 12 horas. Después se filtra el sólido y se seca durante 12 horas a 100°C. Las muestras denominadas TiO₂-HT-STX, donde X corresponde al número de orden de preparación del material, han seguido este procedimiento de preparación.

Adicionalmente, y con el fin de comparar la influencia de un post-tratamiento térmico, algunos materiales se someten a un tratamiento térmico en aire a 350°C, aumentando la temperatura a 5 °C/minuto, y manteniéndola durante 2 horas. Estas muestras recibieron el nombre TiO₂-HT-TX.

Así, se puede destacar que en la nomenclatura de las muestras de TiO₂ obtenidas, HT hace referencia al método de síntesis hidrotermal. Las muestras incluyen la terminación TX cuando recibieron el post-tratamiento térmico, mientras que las no tratadas se llamaron STX, siendo X en ambos casos el número de muestra.

3.2.2. Modificación de la química superficial

Se prepararon las distintas disoluciones con las que se modificó la química superficial del fotocatalizador P25. Se utilizaron disoluciones de H₂SO₄, H₃PO₄ y H₂O₂, de concentraciones 0.5, 1 y 2 M para el H₂SO₄, y 0.5 M para el H₃PO₄ y el H₂O₂. El

tratamiento con las disoluciones de H_2SO_4 0.5, 1 y 2 M se llevó a cabo por duplicado para evaluar la reproducibilidad del experimento.

Para modificar P25 con H_2SO_4 , H_3PO_4 ó H_2O_2 se preparó una suspensión añadiendo 19 ml de 2-propanol a 0.5 g de muestra. Una vez formada la suspensión, se añadieron 0.6 ml de la correspondiente disolución de H_2SO_4 , H_3PO_4 ó H_2O_2 . Se preparó también un blanco (material de referencia) siguiendo el mismo procedimiento, pero sin añadir ácido. Las muestras se dejaron en agitación magnética durante 4 horas. Pasado el periodo de agitación, las muestras se sometieron a tratamiento térmico en mufla, la cual se programó para calentar a temperatura de 100°C durante 12 horas. Por último, se molturaron todos los materiales obtenidos hasta obtener un polvo fino.

Las muestras modificadas con H_2SO_4 se denominaron P25-S XM, donde P25 hace referencia a P25 de Evonik, S al H_2SO_4 y XM a la concentración del ácido. Las muestras tratadas con ácido fosfórico y peróxido de hidrógeno recibieron la nomenclatura P25- H_3PO_4 0.5 M y P25- H_2O_2 0.5 M, respectivamente.

3.3. Técnicas de caracterización

3.3.1. Isotermas de adsorción-desorción

Las técnicas de adsorción de gases son las más utilizadas en la caracterización textural de sólidos porosos, pues con ellas se pueden obtener los parámetros de superficie específica y volumen de los diferentes tipos de poro.

La IUPAC define la adsorción (estrictamente, adsorción física) como “el enriquecimiento (adsorción positiva o simplemente adsorción) o el vaciamiento (adsorción negativa) de uno o más componentes en una interfase”.

Cuando un sólido poroso se expone a un gas en un recipiente cerrado a determinada presión, éste comienza a adsorber al gas. Durante el proceso, se produce un aumento de peso en el sólido y un descenso en la presión. Esto continúa hasta que, pasado un tiempo, la presión se estabiliza y el peso del sólido alcanza su valor máximo.

A partir de la caída de presión, y conociendo los volúmenes de la muestra y del recipiente, se puede determinar la cantidad de gas adsorbido mediante la ley de los gases ideales.

La bibliografía recoge varios tipos de isotermas de adsorción. Sin embargo, la IUPAC las clasifica en 6 tipos (Figura 3.1).

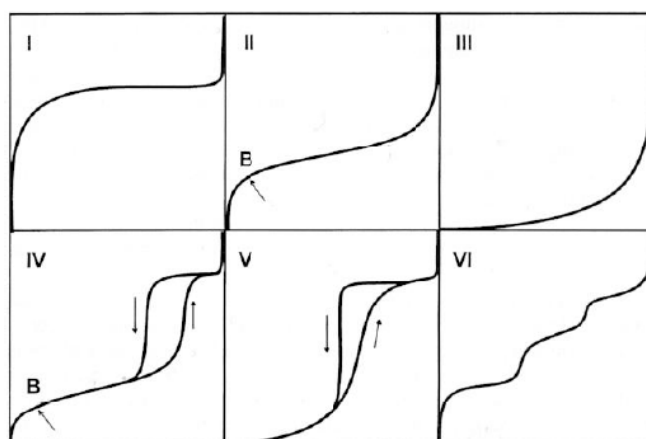


Figura 3.1. Representación de la clasificación de las isothermas según la IUPAC⁴⁹.

El gas que es adsorbido por el sólido (adsorbente) recibe el nombre de adsorbato. Por otro lado, se utiliza el término adsortivo cuando se habla de un gas que es capaz de ser adsorbido.

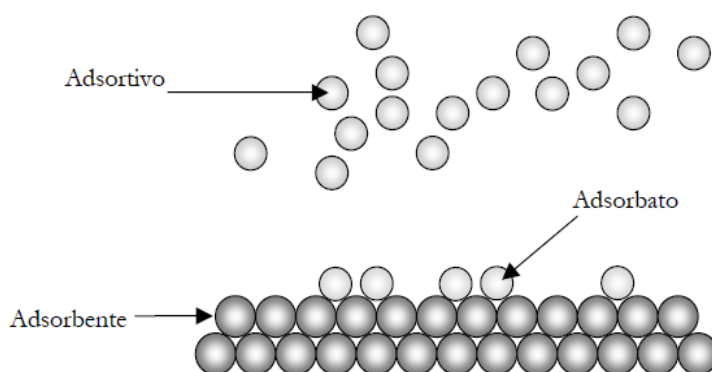


Figura 3.2. Representación esquemática de adsorptivo, adsorbato y adsorbente.

El adsorptivo estándar y más ampliamente utilizado es el N_2 a $-196^\circ C$ (77K)⁵⁰. Esto se debe principalmente a que el espesor de las multicapas de N_2 es muy insensible a los diferentes tipos de adsorbentes⁵¹. Sin embargo, es habitual usar otro adsorptivo de forma complementaria para una mejor caracterización del material⁵². En este caso se usa CO_2 a $0^\circ C$ como adsorptivo complementario, ya que el N_2 a $-196^\circ C$ puede presentar problemas difusionales en los poros más estrechos del material^{53,54}. De esta forma, al aumentar la temperatura se evitan estos problemas de difusión⁵⁵.

Mediante las isothermas de adsorción-desorción se determinaron las propiedades texturales de los materiales obtenidos (superficie específica y volúmenes de poro). Para ello, se prepararon bulbos con 0.1 g de muestra y lana de vidrio, que se sometieron previamente a un proceso de degasificación a $250^\circ C$ durante 4 horas. La caracterización

se llevó a cabo utilizando los equipos de adsorción física de gases AUTOSORB-6 (adsorción de CO₂) y AUTOSORB 6-B (adsorción de N₂).



Figura 3.3. Equipo de adsorción física AUTOSORB-6

A continuación, se procede a explicar cómo se realizó el cálculo de los parámetros texturales:

Superficie específica. Es la relación entre el área de la superficie del sólido por unidad de masa. Es un parámetro de gran importancia en fotocatalisis heterogénea, ya que determina el contacto entre el sólido y el gas adsorbido. Para caracterizarla se utiliza el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET). Este modelo tiene en cuenta tres consideraciones principales:

- Todos los centros de adsorción de la superficie del material son equivalentes.
- La capacidad de adsorción de un centro no está influenciada por el grado de ocupación de los centros vecinos.
- Sobre cada centro se pueden adsorber varias capas de moléculas, siendo el calor de adsorción equivalente para todas las capas, a excepción de la primera.

La ecuación de BET relaciona el gas adsorbido a una determinada presión relativa con el volumen adsorbido en una monocapa de gas en el sólido⁵⁶:

$$\frac{P/P_0}{n(1 - P/P_0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} \cdot \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (\text{Ec. 3.1})$$

Donde:

- P es la presión del gas.
- P_0 es la presión de saturación a la temperatura fijada.
- n es el número de molécula de gas adsorbidas a una presión relativa P/P_0 .
- n_m es el número de moléculas necesarias para la formación de una monocapa.
- C es un parámetro relacionado con el calor de adsorción.

Representando gráficamente $\frac{P/P_0}{n(1-P/P_0)}$ frente a P/P_0 se obtiene una recta a partir de la cual se puede calcular n_m y C , que corresponden a la pendiente y a la ordenada en el origen, respectivamente. Hay que tener en consideración que la ecuación de BET solo es aplicable en el rango de presiones relativas comprendido entre 0.05 y 0.30. Esto se debe a que por encima de 0.30 aparecen fenómenos de condensación capilar, y por debajo de 0.05 existe mucha heterogeneidad superficial⁵⁷.

Una vez se obtiene n_m , se puede calcular la superficie específica, mediante la siguiente ecuación:

$$S_{BET} = n_m \cdot A_m \cdot N_A \cdot 10^{-18} \text{ (m}^2/\text{g)} \quad (\text{Ec. 3.2})$$

Donde A_m es el área ocupada por una molécula de nitrógeno a 196 °C (0.162 nm²) y N_A es el número de Avogadro.

Volumen de microporos. Mediante el volumen adsorbido de N₂ ($V_{DR} \text{ N}_2$) se obtienen los microporos con un tamaño inferior a 2 nm, mientras que con el volumen de CO₂ adsorbido ($V_{DR} \text{ CO}_2$) se obtienen los microporos con tamaños inferiores a 0.7 nm. El cálculo se realiza aplicando la ecuación de Dubinin-Radushkevich (ecuación 3.3) a las isothermas de N₂ o CO₂, en función de la información que se desee obtener⁵⁸. Esta ecuación se basa en la teoría del potencial de Polany, en la cual la condensación del gas en los microporos tiene lugar en forma de capas equipotenciales.

$$\frac{V}{V_0} = \exp \left[\left(\frac{-1}{(E_0 \beta)^2} \right) \times \left(RT \ln \frac{P_0}{P} \right)^2 \right] \quad (\text{Ec. 3.3})$$

Siendo:

- V el volumen adsorbido a una presión P .
- V_0 el volumen de microporos del sólido.
- E_0 la energía característica, dependiente de la estructura del poro.
- β el coeficiente de afinidad característico del adsorativo.
- P_0 la presión de saturación del adsorativo a la temperatura de trabajo.

Volumen de mesoporos (V_{meso}). Los mesoporos tienen un diámetro comprendido entre 2 y 50 nm. Sin embargo, las isothermas de adsorción-desorción de N₂ tienen como límite la caracterización de poros hasta un tamaño de 20 nm. Por tanto, se llevó a cabo

una simplificación haciendo la diferencia entre el volumen de N_2 que se adsorbe a las presiones relativas (P/P_0) de 0.9 y 0.2⁵⁹. Para calcular tamaños mayores se suele hacer uso de la porosimetría de mercurio^{59, 60}.

Volumen total de poros (V_T). Se determina a partir de la cantidad de N_2 adsorbida a una presión relativa de 0.99, expresado como volumen de líquido⁶¹.

3.3.2. Difracción de rayos X

Esta técnica permite conocer parámetros de interés como son la proporción cristalina o amorfa del material, la composición de fases cristalinas y sus tamaños. Como se ha comentado anteriormente, hay fases que son catalíticamente más activas que otras, por lo que la determinación de estos parámetros es de gran importancia. Además, como se ha mencionado anteriormente, el tamaño de cristal es un parámetro muy influyente.

La difracción de rayos X es un fenómeno físico producido por la interacción de ondas electromagnéticas de determinada longitud de onda con los electrones de los átomos de un sólido cristalino. La longitud de onda de los rayos X es de 10^{-10} m, es decir, del mismo orden que las distancias interatómicas de los componentes de las redes cristalinas.

Cuando el haz de rayos incide sobre el sólido, parte del haz se dispersa en todas las direcciones debido al choque con los electrones de los átomos del material. Si los átomos se encuentran de forma ordenada, puede tener lugar la interferencia constructiva de los haces difractados y darse la difracción de los rayos X.

En la Figura 3.4 se representa el camino que siguen dos haces de radiación incidentes al interaccionar sobre una superficie de un plano ordenado.

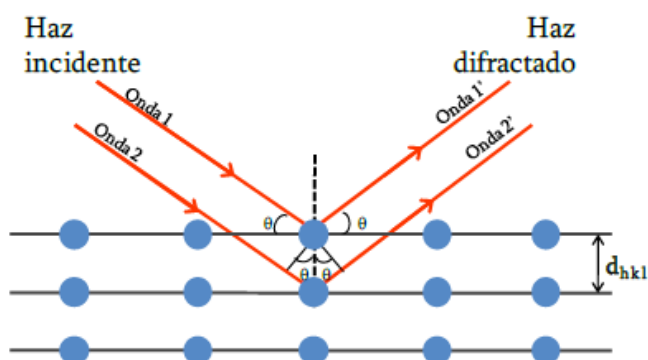


Figura 3.4. Representación del fenómeno de difracción de rayos X sobre un plano.

Los haces difractados pueden interferir constructivamente entre sí en función de la longitud de onda de la radiación empleada, de las distancias interatómicas y del ángulo de incidencia de la radiación, dando lugar a máximos de intensidad en determinadas direcciones del espacio. De esta forma, se puede construir el difractograma del cristal.

La condición para que se produzcan las interferencias constructivas entre los haces de rayos X viene dada por la ley de Bragg⁶²:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad (\text{Ec. 3.4})$$

Donde:

- n es un número entero.
- λ es la longitud de onda.
- d_{hkl} es la distancia entre planos interatómicos que producen la difracción.
- θ es el ángulo de incidencia.

Para calcular el tamaño medio de cristal se hace uso de la ecuación de Scherrer. Esta ecuación relaciona el tamaño medio de cristal con la anchura a mitad de altura del pico principal de mayor intensidad del difractograma:

$$B = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Ec. 3.5})$$

Siendo β la anchura de pico a mitad de altura (expresada en radianes), K una constante de valor 0.93 para las condiciones fijadas y θ el ángulo de incidencia⁶³.

En cuanto a la composición porcentual de fases cristalinas en la porción cristalina del material, esta se puede calcular a partir del área de los picos principales de difracción para cada una de las fases. Estos picos son el (101) para la anatasa, el (110) para el rutilo y el (121) para la brookita⁶³.

$$W_A \% = \frac{K_A I_A}{K_A I_A + I_R + K_B I_B} \quad (\text{Ec. 3.6})$$

$$W_R \% = \frac{I_R}{K_A I_A + I_R + K_B I_B} \quad (\text{Ec. 3.7})$$

$$W_B \% = \frac{K_B I_B}{K_A I_A + I_R + K_B I_B} \quad (\text{Ec. 3.8})$$

Donde:

- W_A , W_R y W_B son las fracciones másicas de anatasa, rutilo y brookita.
- I_A , I_R e I_B son las intensidades integradas de los picos principales de difracción, (101) para anatasa, (110) para rutilo y (121) para brookita, respectivamente.
- K_A y K_B son coeficientes de corrección, 0.886 y 2.721, optimizados por Gribb y Banfield, y Zhang y Banfield^{64, 63}.

En las muestras de P25 solo hay anatasa y rutilo. Por ello, para calcular la fracción másica de las dos fases cristalinas presentes en P25 se utilizan las siguientes ecuaciones⁶⁴:

$$W_R \% = \frac{I_R}{0.884I_A + I_R} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 3.9})$$

$$W_A \% = 100 - W_R \% \quad (\text{Ec. 3.10})$$

El porcentaje de fase cristalina y de fase amorfa del material se determina por el método propuesto por Jensen y col.⁶², comparando el material con CaF_2 , que es un material de referencia 100% cristalino. Para ello, se determinan los espectros de DRX para mezclas de 50% en peso de CaF_2 y de las muestras de TiO_2 preparadas, siguiendo el procedimiento descrito en el artículo de Cano-Casanova y col. (2018). Para calcular la cantidad de rutilo y anatasa cristalina se usan las siguientes ecuaciones:

$$A_{\text{Crist}} = \frac{\frac{A_{A,101}}{A_{\text{CaF}_2,220}}}{1.25} \times 100 \quad (\text{Ec. 3.11})$$

$$R_{\text{Crist}} = \frac{\frac{A_{R,110}}{A_{\text{CaF}_2,220}}}{0.90} \times 100 \quad (\text{Ec. 3.12})$$

siendo $A_{A,101}$ y $A_{R,110}$ las áreas de los correspondientes picos determinadas del difractograma de las mezclas $\text{TiO}_2/\text{CaF}_2$. Los parámetros 1.25 y 0.9 son la relación entre el área estos picos cuando se usan muestras de anatasa o rutilo puros 100% cristalinos⁶⁵.

En el caso de las muestras que contienen brookita, el cálculo se ha efectuado mediante un método recientemente propuesto en el artículo Cano-Casanova y col. (2018)⁶⁶. Este método se basa en que la relación entre la cantidad de dos fases cristalinas debe ser igual a la relación entre las fracciones másicas de dichas fases, obteniéndose la siguiente ecuación para el cálculo de contenido en brookita:

$$B_{Crist} = \frac{\frac{A_{B,121}}{A_{CaF2,220}}}{0.37} \times 100 \quad (Ec. 3.13)$$

Finalmente, la contribución amorfa se obtiene restando la contribución cristalina:

$$\text{Contribución amorfa} = 100 - (A_{Crist} + R_{Crist} + B_{Crist}) \quad (Ec. 3.14)$$

3.3.3. Termogravimetría

Es una de las técnicas de análisis térmico más ampliamente utilizadas, siendo especialmente útil para observar la descomposición térmica de los materiales. El análisis termogravimétrico se basa en la determinación de las variaciones de masa de una muestra cuando esta es sometida a un programa de temperaturas fijado, en una atmósfera específica. El programa de temperatura puede ser:

- Isotermo. Mantiene la temperatura constante durante un periodo de tiempo fijado.
- Dinámico. El calentamiento se produce a velocidad constante.
- Combinado. Con etapas de calentamiento isotermo y dinámico.

En función de la atmósfera seleccionada, se pueden descomponer especies en gas inerte (N₂, He) o llevar a cabo reacciones químicas en aire (O₂).

Cuando la descomposición tiene lugar a temperaturas muy diferenciadas, se puede cuantificar la pérdida de masa en distintas temperaturas de descomposición. Así, esta técnica permite detectar y cuantificar la variación de masa en una gran variedad de procesos: descomposición, reducción, adsorción, desorción, sublimación. Además, es capaz de determinar la estabilidad térmica de una gran variedad de sustancias orgánicas e inorgánicas, polímeros, etc.^{67,68}

La técnica de TG se ha utilizado para analizar la química superficial de los materiales sintetizados y tratados con diferentes ácidos, atribuyendo las pérdidas de masa a la descomposición de grupos OH. Para ello, se utilizó el método descrito por Di Paola y col. (2014)⁶⁹, en el cual se determinaron los siguientes parámetros:

- **Humedad**, determinada por la pérdida de masa en el intervalo 30-120°C.
- **OH_{débiles}**, determinados a partir de la pérdida de masa en el intervalo 120-300°C.
- **OH_{fuertes}**, determinados a partir de la pérdida de masa entre 300-600°C.
- **OH_{total}**, que es la suma de los grupos OH débiles más los grupos OH fuertes.

Este análisis se llevó a cabo mediante dos etapas de calentamiento, utilizando 10 mg de muestra. En la primera etapa se calentó la muestra hasta 120 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, en atmósfera de N₂ (50 ml/min) durante 15 minutos. La segunda etapa consistió en un calentamiento hasta 750 °C a 10 °C/min.

3.3.4. Estudio de la oxidación fotocatalítica de propeno

Con el fin de estudiar la actividad de los materiales obtenidos se llevó a cabo un ensayo fotocatalítico de oxidación de propeno en fase gas. El dispositivo en el que se realizó el experimento consta de un reactor de cuarzo, que está en paralelo a una lámpara de luz ultravioleta (Figura 3.5). La lámpara y el reactor se encuentran en el interior de un cilindro, el cual se fija en un soporte metálico. El flujo de gas se hace circular de forma descendente, de modo que cuando sale del reactor, se dirige a un espectrómetro de masas.



Figura 3.5. Reactor fotocatalítico acoplado al espectrómetro de masas.

La conversión de propeno se calcula de la siguiente forma:

$$\text{Conversión de propeno (\%)} = \frac{C_{\text{Propeno inicial}} - C_{\text{Propeno estacionario}}}{C_{\text{Propeno inicial}}} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 3.15})$$

siendo la concentración inicial de propeno 100 ppmv, y la concentración de propeno estacionario la que se registra en el espectrómetro de masas a la salida del reactor mientras transcurre la reacción. A continuación, se procede a explicar la forma de operar:

En primer lugar, se prepara el reactor. Se pesan 0.13 g de lana de cuarzo y se acomodan dentro del reactor, formando un lecho. Después se pesan 0.11 g de fotocatalizador y se ponen sobre el lecho preparado previamente. Una vez preparado el reactor, se realiza el montaje descrito anteriormente.

Es necesario purgar el sistema para evitar la presencia de gases que pueden participar en la reacción de oxidación. Para ello, se hace pasar un flujo de He de 60 ml/min por el

espectrómetro masas durante un periodo aproximado de 1 hora. Luego se hace pasar el mismo flujo durante el mismo periodo de tiempo por el reactor.

A continuación, se hace pasar por el reactor un flujo de propeno de 60 ml/min hasta que el propeno alcanza un valor estable dentro del reactor, lo cual requiere de 3 horas aproximadamente. Pasado ese tiempo, se enciende la lámpara de luz UV y la reacción de oxidación empieza a tener lugar. Se deja transcurrir alrededor de 1 hora, hasta que el valor de la concentración propeno se estabiliza. Después se cambia el flujo de propeno a 30 ml/min y se deja 1 hora más. Finalmente, se apaga la lámpara, se cierra la bala de propeno y se recogen los datos.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Caracterización textural

Para caracterizar las propiedades texturales se realizaron isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ y de adsorción de CO_2 a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los parámetros que se determinaron son la superficie específica, el volumen total de poro, los volúmenes de microporos y el volumen de mesoporo.

4.1.1. Muestra obtenidas por síntesis hidrotermal

Se caracterizó la textura porosa de seis muestras sintetizadas por el método hidrotermal. A tres de ellas se le realizó el post-tratamiento térmico descrito en el procedimiento experimental, mientras que a las otras tres no, como se refleja en su nomenclatura.

Como se observa en la Figura 4.1, las isotermas obtenidas son de tipo IV, características de los sólidos mesoporosos. Su forma se debe al mecanismo de llenado de los mesoporos, que se rige por el fenómeno de condensación capilar. Este tipo de isoterma se comporta igual que las isotermas de tipo II a bajas presiones, presentando como particularidad la aparición del ciclo de histéresis.

De la Figura 4.1 se puede concluir que las isotermas de las muestras a las que se le aplicó el tratamiento térmico son prácticamente idénticas en las zonas de presiones relativas bajas y medias. Sin embargo, la muestra HT-T3 presenta una mayor capacidad de adsorción total que el resto de muestras tratadas térmicamente. Por otro lado, las muestras que no fueron tratadas térmicamente presentan, en general, una mayor capacidad de adsorción a presiones relativas entre 0.8 y 1.0 que las tratadas.

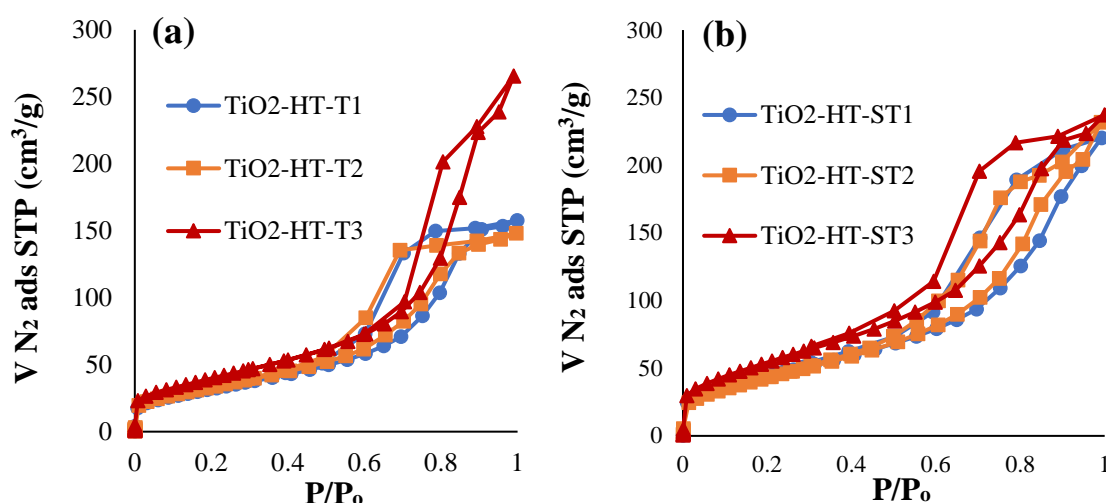


Figura 4.1. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a -196°C de las muestras sintetizadas por el método hidrotermal: (a) con tratamiento térmico y (b) sin tratamiento térmico.

En la tabla 4.1 se puede observar que, en general, las muestras sin tratar tienen una superficie específica y un volumen de poro (V_T) superior a las tratadas térmicamente, a excepción de la HT-T3, que tiene un volumen total de poro mayor. Además, se observa que las muestras que presentan una superficie superior tienen mayor cantidad de poros, siendo mayoritarios los mesoporos.

Tabla 4.1. Propiedades texturales de los materiales de TiO_2 obtenidos por el método hidrotermal.

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	$V_{DR} N_2$ (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)	V_T (cm^3/g)	$V_{DR} CO_2$ (cm^3/g)
H-T1	114	0.05	0.19	0.24	0.03
H-T2	123	0.05	0.18	0.23	0.03
H-T3	146	0.06	0.35	0.41	0.03
H-ST1	166	0.06	0.27	0.34	0.03
H-ST2	162	0.06	0.28	0.36	0.03
H-ST3	204	0.08	0.28	0.37	0.04

4.1.2. P25 modificada

Se realizaron isotermas de adsorción-desorción de muestras del fotocatalizador comercial P25 tratadas con diferentes ácidos o con peróxido de hidrógeno. Además, se caracterizaron dos series de muestras modificadas con H_2SO_4 para evaluar la reproducibilidad de los tratamientos.

La Figura 4.2 muestra las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a $-196^\circ C$ de todas las muestras estudiadas, y las Tablas 4.1, 4.2 y 4.3 resumen la caracterización textural de todas las muestras.

En las muestras modificadas con H_2SO_4 se puede observar que, en general, cuanto más concentrado es el H_2SO_4 utilizado menor es la capacidad de adsorción total de N_2 , a excepción de la muestra P25-S 0.5 M de la primera serie, que es la que tiene mayor capacidad de adsorción. Las isotermas de las muestras P25- H_3PO_4 0.5 M y P25- H_2O_2 0.5 M tienen una forma muy similar, presentando la muestra P25- H_2O_2 0.5 M mayor capacidad de adsorción a presiones relativas cercanas a 1.

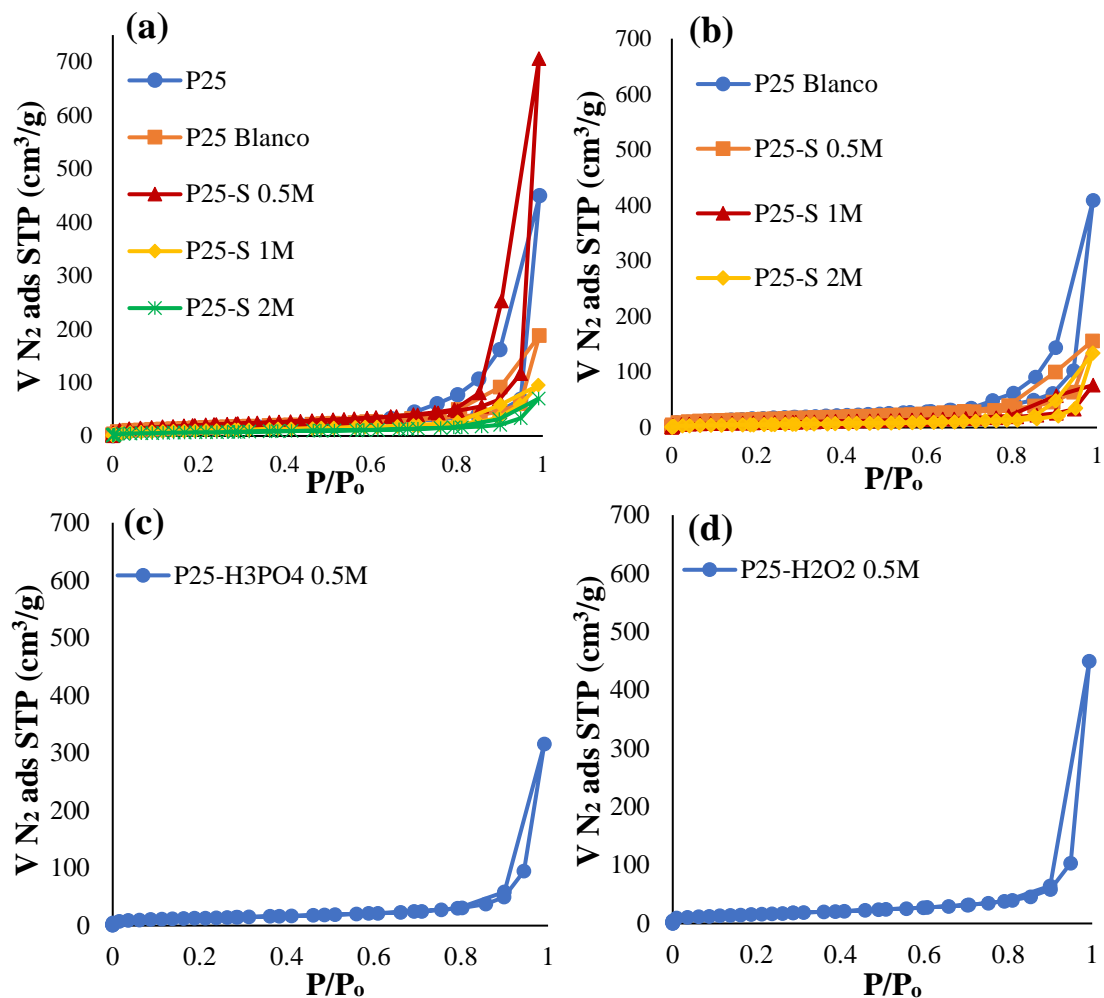


Figura 4.2. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a $-196^\circ C$ de las diferentes muestras de P25 tratadas, siendo: a) la primera serie modificada con H_2SO_4 , b) la segunda serie modificada con H_2SO_4 , c) P25 modificada con H_3PO_4 y d) P25 modificada con H_2O_2 .

Como se muestra en las Tablas 4.2 y 4.3, la superficie específica de las muestras P25 Blanco y P25-S 0.5M es superior a la del fotocatalizador de referencia P25. Además, cabe destacar que la muestra P25-0.5 M de la primera serie presenta un volumen de poro superior al de P25. Esto explica la capacidad de adsorción de la muestra P25-0.5 M en las isothermas de la Figura 4.1. En vista de los resultados obtenidos se puede concluir, por tanto, que las muestras modificadas con H_2SO_4 a concentraciones superiores a 0.5 M experimentan un empeoramiento significativo de las propiedades texturales. Esto puede deberse a que la elevada concentración de aniones sulfato produce la destrucción de la porosidad del material.

Tabla 4.2. Propiedades texturales de la primera serie de P25 tratada con H₂SO₄.

Muestra (Serie 1)	S _{BET} (m ² /g)	V _{DR} N ₂ (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	V _T (cm ³ /g)	V _{DR} CO ₂ (cm ³ /g)
P25	50	0.02	0.66	0.69	0.01
P25 Blanco	57	0.02	0.26	0.29	0.01
P25-S 0.5 M	62	0.02	0.73	0.80	0.01
P25-S 1M	36	0.01	0.13	0.15	0.01
P25-S 2 M	25	0.01	0.10	0.14	0.01

Tabla 4.3 Propiedades texturales de la segunda serie de P25 tratada con H₂SO₄.

Muestra (Serie 2)	S _{BET} (m ² /g)	V _{DR} N ₂ (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	V _T (cm ³ /g)	V _{DR} CO ₂ (cm ³ /g)
P25 Blanco	61	0.02	0.56	0.60	0.02
P25-S 0.5 M	54	0.02	0.22	0.24	0.01
P25-S 1M	30	0.01	0.10	0.12	0.02
P25-S 2 M	20	0.01	0.20	0.21	0.01

En términos generales, se puede resaltar que la reproducibilidad del método de preparación es buena, ya que en ambas series se observan resultados similares; se observa un empeoramiento en las propiedades texturales de los materiales para concentraciones de H₂SO₄ superiores a 0.5 M. Además, en ambos casos la superficie de las muestras P25 blanco y P25-S 0.5 M es ligeramente superior a la de P25.

Las isotermas realizadas a las muestras tratadas con H₃PO₄ y H₂O₂ (Figura 4.2) tienen prácticamente las mismas formas, aunque la muestra tratada con H₂O₂ adsorbe más cantidad de N₂ a presiones relativas cercanas a 1 (Figura 4.2). En la Tabla 4.4, que recoge los parámetros texturales de las muestras de P25 modificadas con H₃PO₄ y H₂O₂, se observa que el tratamiento con H₂O₂ apenas modifica la superficie específica y la porosidad del material en comparación con la P25. Sin embargo, con el tratamiento con H₃PO₄ sucede lo mismo que con el H₂SO₄.

Tabla 4.4. Propiedades texturales de las muestras de P25 modificadas con H₃PO₄ y H₂O₂.

Muestra	S _{BET} (m ² /g)	V _{DR} N ₂ (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	V _T (cm ³ /g)	V _{DR} CO ₂ (cm ³ /g)
P25-H ₂ O ₂ 0.5 M	58	0.02	0.66	0.70	0.01
P25-H ₃ PO ₄ 0.5 M	46	0.02	0.46	0.49	0.01

4.2. Propiedades cristalinas

Las propiedades estructurales de los materiales sintetizados se caracterizaron por difracción de rayos X. Los parámetros determinados son la proporción de fases y la contribución cristalina, la contribución amorfa y el tamaño medio de cristal.

En primer lugar se van a comentar los resultados relativos al método hidrotermal. Así, atendiendo a los difractogramas de las muestras hidrotermales mostrados en la Figura 4.3 se observa que no hay diferencias apreciables entre las diferentes muestras (tratadas y sin tratar térmicamente). Los picos correspondientes a las familias de planos cristalinos de mayor intensidad, indicada entre paréntesis son: 23.5° para la anatasa (100%), 27.5° para el rutilo (100%) y 38.8° para la brookita (90%)⁶⁰.

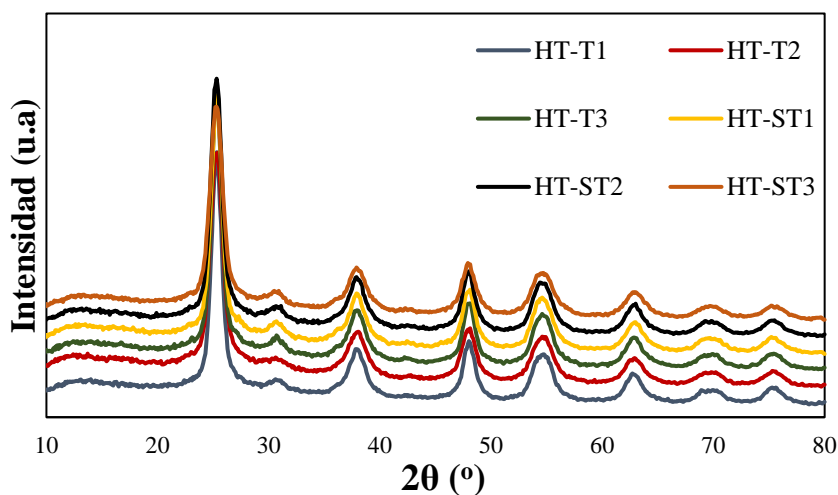


Figura 4.3. Difractograma de rayos X de las muestras de TiO_2 obtenidas por síntesis hidrotermal.

Teniendo en cuenta los resultados de las Tablas 4.5 y 4.6, en las que se recogen las propiedades cristalinas de las muestras hidrotermales, se concluye que la fase mayoritaria es la anatasa, seguida de brookita y rutilo, respectivamente. Además, no se aprecian diferencias relevantes en la proporción de fases y en la contribución cristalina comparando las muestras que fueron tratadas térmicamente y las que no. La contribución de la fase amorfa es bastante parecida en ambos tipos de muestras, siendo ligeramente superior en las que no se trataron térmicamente. Cabe destacar que el fotocatalizador que presenta una menor contribución cristalina de rutilo es el que tiene una superficie específica de $204 \text{ m}^2/\text{g}$. Por otro lado, el tamaño medio de cristal de rutilo es superior en las muestras que recibieron el tratamiento térmico. Esto es razonable, ya que éstas presentaron una superficie específica más baja que las que no fueron tratadas

térmicamente, lo que se traduce en que cuanto mayor es el tamaño de cristal, menor superficie específica tiene.

Tabla 4.5. Proporción de fases en la fracción cristalina para las muestras de TiO₂ obtenidas por síntesis hidrotermal.

Muestra	Proporción de fases		
	A (%)	B (%)	R (%)
H-T1	82	16	2
H-T2	78	19	3
H-T3	83	16	1
H-ST1	81	17	2
H-ST2	83	15	2
H-ST3	87	12	1

Tabla 4.6. Parámetros estructurales en las muestras obtenidas por el método hidrotermal.

Muestra	Contribución cristalina			Contribución amorfa (%)	Tamaño de cristal (nm)		
	A (%)	B (%)	R (%)		A	B	R
H-T1	60	14	1	25	7	7	16
H-T2	61	13	2	24	7	6	11
H-T3	59	9	1	31	6	8	16
H-ST1	56	12	2	30	8	5	4
H-ST2	60	16	3	21	7	4	5
H-ST3	62	9	-	29	8	8	-

Si se presta atención a los resultados de las muestras tratadas a partir de P25, y atendiendo a los difractogramas que se recogen en las Figuras 4.4 y 4.5, se puede concluir que no hay diferencias apreciables en la proporción de fases entre las diferentes muestras de P25 tratadas. En este caso los picos correspondientes a las familias de planos cristalinos de mayor intensidad (100%) donde aparecen las diferentes fases cristalinas son: 25.3° para la anatasa y 27.5° para el rutilo⁶³.

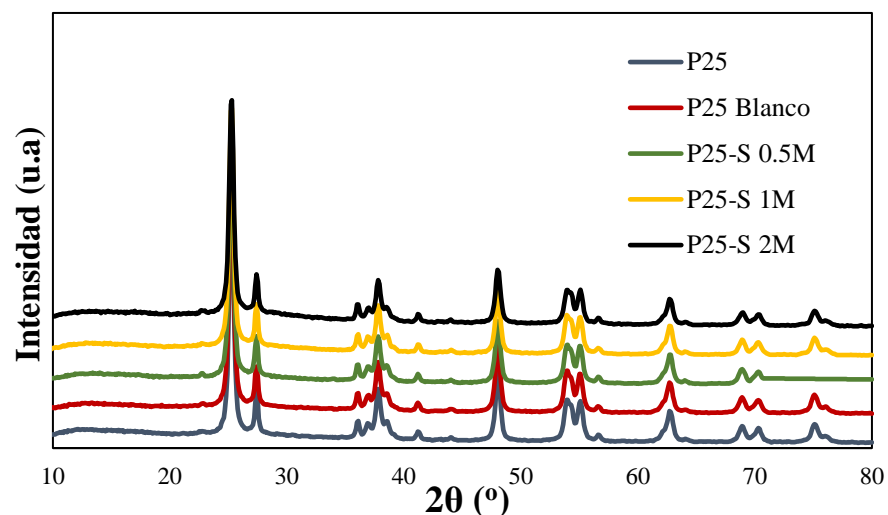


Figura 4.4. Difractograma de P25 y de las muestras de P25 tratadas con H_2SO_4 .

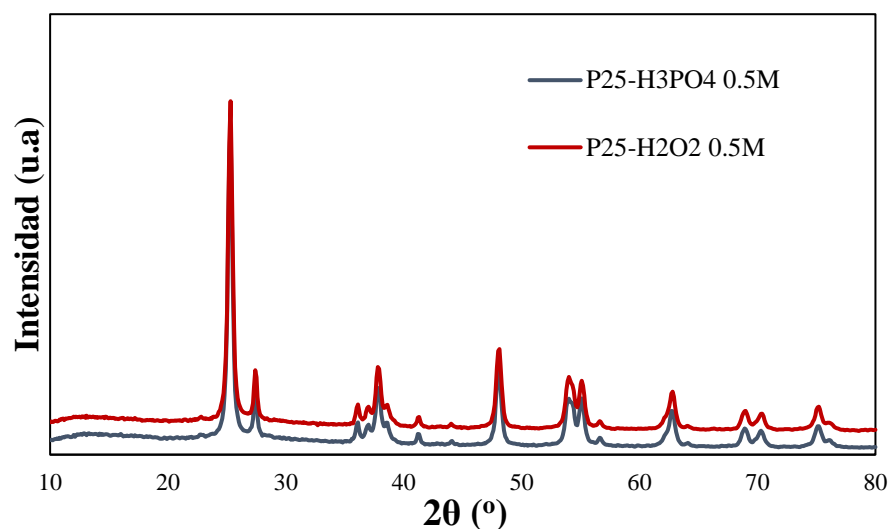


Figura 4.5. Difractograma de las muestras de P25 tratadas con H_3PO_4 y H_2O_2 .

En los resultados de caracterización obtenidos a partir de los difractogramas que aparecen en las Tablas 4.7 y 4.8 se observa que las muestras de P25 solo tienen anatasa y rutilo, tal como indica el fabricante y la bibliografía. Se puede concluir que a medida que el H_2SO_4 es más concentrado, aumenta la contribución amorfa del material. Los tamaños de cristal y las proporciones de fases anatasa y rutilo en la fracción cristalina no varían con el tratamiento con H_2SO_4 . Sin embargo, al aumentar la concentración de H_2SO_4 utilizado, aumenta la contribución de fase amorfa del material. Por otro lado, las muestras tratadas con H_3PO_4 y H_2O_2 no experimentan un gran cambio en su contribución cristalina de anatasa y rutilo, así como de fase amorfa respecto a P25. Sin embargo, el tamaño medio de cristal de la fase rutilo sí aumenta ligeramente, especialmente en la muestra P25 H_2O_2 0.5 M.

Tabla 4.7. Proporción de fases en la fracción cristalina de las muestras de P25 tratadas.

Muestra	Composición de fases	
	A (%)	R (%)
P25	88	12
P25-S 0M	88	12
P25-S 0.5	88	12
P25-S 1M	88	12
P25-S 2M	86	14
P25-S H ₃ PO ₄	88	12
P25-S H ₂ O ₂	89	11

Tabla 4.8. Parámetros estructurales en P25 y muestras P25 modificadas.

Muestra	Contribución cristalina		Contribución amorfa	Tamaño de cristal (nm)	
	A (%)	R (%)		A	R
P25	67	12	21	18	20
P25-S 0M	66	11	23	18	21
P25-S 0.5M	63	10	27	18	20
P25-S 1M	63	10	27	18	20
P25-S 2M	58	11	31	18	20
P25 H ₃ PO ₄	65	11	24	18	23
P25 H ₂ O ₂	68	10	22	18	27

4.3. Química superficial

Para caracterizar la química superficial se utilizó la técnica de termogravimetría, mediante la cual se determinó la humedad y la cantidad de distintos grupos OH que se encuentran en la superficie del fotocatalizador, como se ha comentado anteriormente.

Tras observar que las propiedades texturales, así como las propiedades cristalinas de las muestras obtenidas por síntesis hidrotermal, eran muy similares en los dos tipos de muestras (tratadas y no tratadas térmicamente), de la serie hidrotermal se decidió

caracterizar solamente la química superficial de HT-T3 y HT-ST3, ya que fueron las que presentaron una superficie específica más elevada, 146 y 204 m²/g respectivamente.

De la Tabla 4.9, que recoge la química superficial de HT-ST3 y HT-T3, se puede concluir que HT-ST3 presenta una mayor cantidad de humedad y de grupos OH totales en su superficie que HT-T3. Esto es razonable ya que el tratamiento térmico elimina el agua que puede ser quimisorbida y disociada en la superficie, generando grupos -OH.

Tabla 4.9. Caracterización de la química superficial de los materiales obtenidos por síntesis hidrotermal.

Muestra	Humedad (%)	OH _{débil} (%)	OH _{fuerte} (%)	OH _{total} (%)
HT3-T	1.25	1.15	0.47	1.63
HT3-ST	2.22	2.96	1.73	4.69

Como se recoge en la Tabla 4.10, que resume la caracterización de la química superficial de P25 y de las muestras de P25 tratadas, el tratamiento con H₂SO₄ aumenta sustancialmente la cantidad de grupos OH en la superficie del catalizador, así como la humedad. Esto se debe a que cuanto más concentrado es el ácido más cantidad de agua genera al entrar en contacto con la superficie, lo que se traduce en una mayor hidroxilación y mayor humedad. Por otro lado, las muestras tratadas con ácido fosfórico y peróxido de hidrógeno tienen una química superficial más baja y una humedad muy similar al material de referencia P25.

Tabla 4.10. Caracterización de la química superficial de P25 y de la serie P25 modificada.

Muestra	Humedad (%)	OH _{débil} (%)	OH _{fuerte} (%)	OH _{total} (%)
P25	0.61	0.76	0.51	1.11
P25 Blanco	0.54	0.58	0.24	0.82
P25-S 0.5 M	1.11	1.11	3.26	4.37
P25-S 1 M	2.34	1.86	5.96	7.82
P25-S 2 M	6.12	1.89	10.07	11.96
P25-H ₃ PO ₄ 0.5 M	0.78	0.57	0.45	1.02
P25-H ₂ O ₂ 0.5 M	0.58	0.54	0.20	0.74

4.3. Estudio de la actividad fotocatalítica

Para determinar la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados y caracterizados, se llevó a cabo la reacción de fotooxidación de propeno. Se utilizaron dos flujos de gas, 30 y 60 ml/min.

En la Figura 4.6 se presentan las actividades de P25 y de HT-ST3 y HT-T3 con los dos flujos de propeno estudiados. En vista de los resultados obtenidos se puede concluir que las muestras hidrotermales presentan una actividad superior a P25. La muestra HT-ST3 es la que tiene mayor actividad, que podría explicarse por su elevada superficie específica, 204 m²/g. La muestra HT-T3 presenta una actividad menor, a pesar de que presenta un volumen total de poro mayor. Esto se traduce en que la superficie específica del material tiene mayor influencia en la actividad fotocatalítica que el volumen de poro. Además, la muestra HT-T3 tiene menor contenido en grupos hidroxilo superficiales que la HT-ST3 debido al tratamiento térmico.

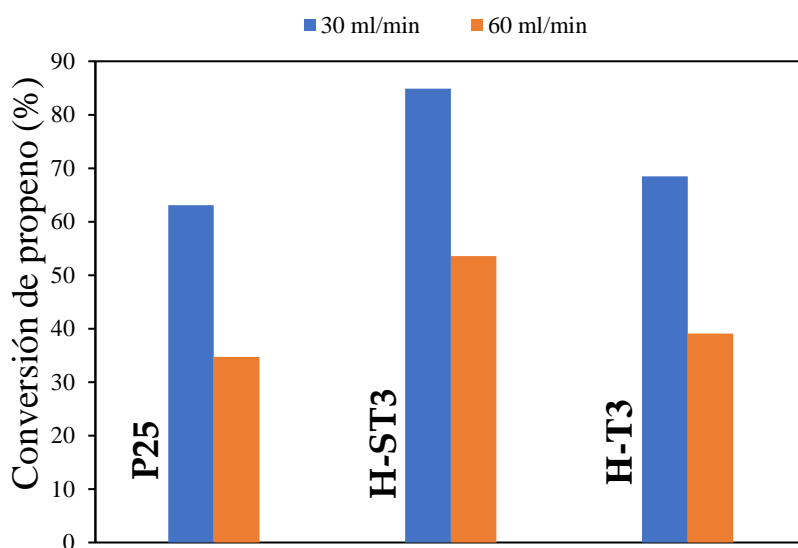


Figura 4.6. Actividad fotocatalítica de las muestras hidrotermales y comparación con P25.

La Figura 4.7, que resume la conversión de propeno para P25 y para la serie de P25 tratada, permite concluir que el tratamiento con H₂SO₄ reduce la actividad fotocatalítica del material. Como se ha visto en secciones anteriores, cuanto más concentrado es el H₂SO₄, el material presenta una superficie específica menor. Además, también disminuye la proporción de anatasa y aumenta la química superficial. Las muestras P25-S 1M y P25-S 2M presentan una actividad menor que el resto de la serie, aun teniendo una mayor

química superficial. Sin embargo, ambas muestras presentan una baja superficie específica y una menor proporción de fase anatasa en la fracción cristalina del material.

De esto se puede extraer que el parámetro más influyente en el proceso fotocatalítico es la superficie específica del material, seguido de la proporción de fase anatasa en la fracción cristalina del material.

La muestra P25-H₂O₂ 0.5 M es la que presenta una actividad más parecida al fotocatalizador de referencia P25, ya que los parámetros texturales son muy parecidos en ambas muestras. Sin embargo, la muestra P25-H₃PO₄ 0.5 M tiene la actividad más baja ya que, aunque tiene la misma química superficial que P25, tiene una superficie específica y un volumen total de poro inferiores.

Figura 4.7. Actividad fotocatalítica del fotocatalizador P25 y de fotocatalizadores obtenidos a partir de P25.

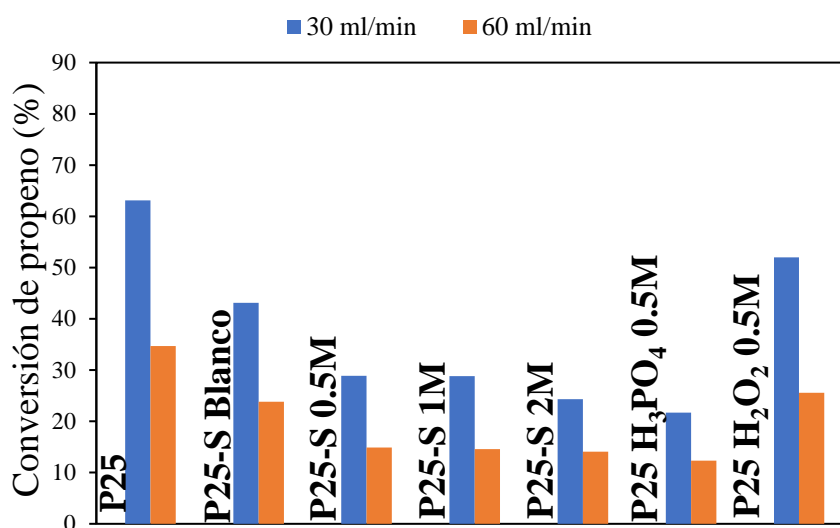


Figura 4.7. Actividad fotocatalítica de la serie de P25 modificada

5. CONCLUSIONES

En este trabajo se han sintetizado varios fotocatalizadores basados en TiO_2 mediante un novedoso método de síntesis hidrotérmica, con el fin de obtener fotocatalizadores con mejores propiedades texturales y cristalinas que el fotocatalizador de referencia P25 de Evonik. Además, se modificó el procedimiento de preparación para estudiar la influencia del tratamiento térmico final en las propiedades del material.

Análogamente, se estudió el efecto de la química superficial sobre el resto de las propiedades del material. Para ello, se modificaron muestras del fotocatalizador comercial P25 con disoluciones de H_2SO_4 de concentraciones 0.5, 1 y 2 M, preparándose además un blanco. También se utilizaron disoluciones de H_3PO_4 y H_2O_2 0.5 M para comparar el efecto del agente oxidante sobre la química superficial.

Las propiedades de los materiales obtenidos fueron caracterizadas mediante diferentes técnicas. Se caracterizó la textura porosa, las propiedades cristalinas, la química superficial y la actividad fotocatalítica.

Respecto a las propiedades texturales, se puede destacar que los materiales obtenidos son mesoporosos, ya que presentan isothermas de adsorción tipo IV, e incluyen una cierta contribución de microporosidad.

Se pudo observar que las muestras hidrotérmicas sin el tratamiento térmico final presentan una superficie específica superior, así como mayor volumen total de poro.

En las muestras de P25 modificadas se observó que el tratamiento con H_2SO_4 , utilizando concentraciones superiores a 0.5 M, produjo un empeoramiento significativo de la superficie específica y del volumen total de poro. Esto puede ser debido a una elevada concentración de aniones sulfato, que provoca la destrucción de la textura porosa del material. La muestra P25- H_2O_2 0.5 M presentó unas propiedades texturales muy similares al fotocatalizador P25. Sin embargo, la muestra P25- H_3PO_4 0.5 M también experimentó una bajada en los parámetros texturales en comparación con P25, debido probablemente a la destrucción de la porosidad producida por aniones fosfato.

Atendiendo a las propiedades cristalinas obtenidas mediante difracción de rayos X, se concluyó que las muestras hidrotérmicas sin tratar térmicamente tenían una mayor proporción de fase anatasa en la fracción cristalina del material que las tratadas, en especial HT-ST3. En cambio, las muestras que no recibieron el tratamiento térmico presentaron una contribución de fase amorfa ligeramente superior. Teniendo esto en cuenta, se puede concluir que el tratamiento térmico aumentó, como cabría esperar, la

cristalinidad del material, siendo el tamaño medio de cristal de rutilo superior en las muestras tratadas. Esto puede explicar que las muestras que fueron tratadas térmicamente presenten una superficie específica menor, ya que aumentó el tamaño de cristal. El tratamiento térmico tuvo también un efecto en el porcentaje de fase anatasa, muy importante desde el punto de vista de la actividad fotocatalítica.

En las muestras de P25 modificadas se apreció que, a medida que aumenta la concentración de H_2SO_4 , disminuye la fase anatasa en la fracción cristalina, al mismo tiempo que aumenta la contribución amorfa. En las muestras P25- H_3PO_4 0.5 M y P25- H_2O_2 no se apreciaron grandes diferencias respecto al fotocatalizador P25.

A partir de los resultados obtenidos mediante termogravimetría, se concluyó que el tratamiento con H_2SO_4 aumentó de forma sustancial la química superficial del material, generando mayor cantidad de grupos -OH superficiales a medida que el H_2SO_4 era más concentrado. A su vez, también se produjo un aumento de la humedad. En contraposición, las muestras tratadas con H_3PO_4 y H_2O_2 presentaron una química superficial menor y una humedad similar a P25.

En cuanto a los materiales obtenidos por síntesis hidrotermal, HT-ST3 presentó una humedad y una química superficial mayor que HT-T3, ya que el tratamiento térmico elimina del material agua, capaz de generar grupos -OH al entrar en contacto con la superficie.

En cuanto a la eficiencia fotocatalítica, se observó que las muestras modificadas con H_2SO_4 (0.5, 1 y 2 M) y H_3PO_4 0.5 M presentaron actividades bajas, concretamente cuando la concentración de H_2SO_4 es superior a 0.5 M. Estas muestras presentaron, en general, superficies y volúmenes de poro muy bajos. Además, la proporción de fase anatasa disminuía a medida que el H_2SO_4 era más concentrado.

Por otro lado, las muestras obtenidas por síntesis hidrotermal presentaron actividades superiores al fotocatalizador comercial P25, siendo HT-ST3 especialmente destacable. La muestra HT-ST3 presentó una mayor proporción de fase anatasa y una mayor superficie específica, de $204 \text{ m}^2/\text{g}$, en comparación con HT-T3 (con una superficie específica menor, de $146 \text{ m}^2/\text{g}$, debido al tratamiento térmico).

Los resultados obtenidos permiten concluir que los parámetros más influyentes en el proceso fotocatalítico son la superficie específica del fotocatalizador y la proporción de fase anatasa en la fracción cristalina del material, siendo mucho menos importante la química superficial.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Ouzzine, M.; Lillo-Ródenas, M. A.; Linares-Solano, A. *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, *127*, 291–299.
- (2) Ouzzine, M.; Maciá-Agulló, J. A.; Lillo-Ródenas, M. A.; Quijada, C.; Linares-Solano, A. *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *154–155*, 285–293.
- (3) Ouzzine, M.; Lillo-Ródenas, M. A.; Linares-Solano, A. *Appl. Catal. B Environ.* **2013**, *134–135*, 333–343.
- (4) Shah, J. J.; Singh, H. B. *Environ. Sci. Technol.* **1988**, *22* (12), 1381–1388.
- (5) Goldstein, B. D. *Air Pollution Control Assoc.* **1983**, *33*, 454–467.
- (6) Bello, L.; Rosal, R.; Satre, H. *Ing. Química* **1995**, *5*, 183–187.
- (7) Khan, F. I.; Kr. Ghoshal, A. *Loss Prev. Process Ind.* **2000**, *13*, 527–528.
- (8) Bi, X.; Sheng, G.; Feng, Y.; Fu, J.; Xie, J. *Chemosphere* **2005**, *61* (10), 1512–1522.
- (9) Lordgooei, M.; Sagen, J.; Rood, M. J.; Rostam-Abadi, M. *Energy & Fuels* **1998**, *12* (6), 1079–1088.
- (10) Cox, P. A. *The electronic structure and chemistry of solids*; Oxford University Press, 1987.
- (11) Fraters, B. D. TiO₂ based photocatalytic gas purification; the effects of co-catalysts and process conditions, PhD Thesis, University of Twente: Enschede, The Netherlands, 2015.
- (12) Banerjee, A. *Nanotechnol. Sci. Appl.* **2011**, *4*, 35–65.
- (13) Beltrán, F. J.; García-Araya, J. F.; Álvarez, A. *Ozone Sci. Eng.* **1997**, *19*, 513–526.
- (14) Ince, N. H.; Apikyan, I. G. *Water Res.* **2000**, *34*, 4169–4176.
- (15) Carp, O.; Huisman C. L.; Reller, A. *Prog. Solid State Chem.* **2004**, *32*, 33–177.
- (16) Herrmann, J. M.; Duchamp, C.; Karkmaz, M.; Hoai, B. T.; Lachheb, H.; Puzenat, E.; Guillard, C. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *146* (3), 624–629.
- (17) Konstantinou, I. K.; Sakkas, V. A.; Albanis, T. A. *Water Res.* **2002**, *36* (11), 2733–2742.

- (18) Gaya, U. I.; Abdullah, A. H. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2008**, 9 (1), 1–12.
- (19) Daghrir, R.; Drogui, P.; Robert, D. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, 52 (10), 3581–3599.
- (20) Herrmann, J. M. *Appl. Catal. B Environ.* **2010**, 99 (3–4), 461–468.
- (21) Tanaka, K.; Capule, M. F. V.; Hisanaga, T. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 187 (1–2), 73–76.
- (22) Landsberg, P. T. *Recombination in semiconductors*; Cambridge University Press, 1991.
- (23) Zhang, Z.; Wang, C. C.; Zakaria, R.; Ying, J. Y. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102 (52), 10871–10878.
- (24) Jung, K. Y.; Park, S. B.; Ihm, S. K. *Appl. Catal. A Gen.* **2002**, 224 (1), 229–237.
- (25) Mo, J.; Zhang, Y.; Xu, Q.; Lamson, J. J.; Zhao, R. *Atmos. Environ.* **2009**, 43 (14), 2229–2246.
- (26) Fox, M. A.; Dulay, M. T. *Chem. Rev.* **1993**, 93 (1), 341–357.
- (27) Wu, L.; Yu, J. C.; Wang, X.; Zhang, L.; Yu, J. *J. Solid State. Chem* **2005**, 178, 321–328.
- (28) Ohko, Y.; Tryk, D. A.; Hashimoto, K.; Fujishima, A. *J. Phys. Chem.* **1998**, 102, 2699–2704.
- (29) Mills, A.; Le Hunte, S. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **1997**, 108 (1), 1–35.
- (30) Stathatos, E.; Chen, Y.; Dionysiou, D. D. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, 92, 1358–1365.
- (31) Xu, J. H.; Li, J.; Dai, W. L.; Cao, Y.; Li, H.; Fan, K. *Appl. Catal. B Environ.* **2008**, 79, 72–80.
- (32) Trejo-Tzab, R.; Alvarado-Gil, J. J.; Quintana, P.; López, T. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2008**, 281 (1–2), 113–118.
- (33) Fujishima, A.; Hashimoto, K.; Watanabe, T. *TiO₂ photocatalysis: Fundamentals and Applications*; BKC, 1999.

- (34) Chen, X.; Mao, S. S. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (7), 2891–2959.
- (35) Kamat, P. V. *Chem. Rev.* **1993**, *93* (1), 267–300.
- (36) Di Paola, A.; Bellardita, M.; Palmisano, L. *Catalysts* **2013**, *3* (1), 36–73.
- (37) Sclafani, A.; Herrmann, J. M. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13655–13661.
- (38) Chuan, X. *Appl. Catal. B Environ.* **2004**, *51* (4), 255–260.
- (39) Kolen'ko, Y. V.; Churagulov, B. R.; Kunst, M.; Mazerolles, J. *Appl. Catal. B Environ.* **2004**, *54*, 51–58.
- (40) Pulido Melián, E.; González Díaz, O.; Doña-Rodríguez, J. M.; Colón, G.; Navío, J. A.; Pérez Peña, J. *Appl. Catal. A Gen.* **2012**, *411–412*, 153–159.
- (41) Xie, R. C.; Shang, J. K. *J. Mater. Sci.* **2007**, *42* (16), 6583–6589.
- (42) Gersten, B. *Chemfiles*, **2005**, *5*, 11–13.
- (43) Mutuma, B. K.; Shao, G. N.; Kim, W. D.; Kim, H. T. *J. Colloid Interface Sci.* **2015**, *442*, 1–7.
- (44) Dai, S.; Wu, Y.; Sakai, T.; Du, Z.; Sakai, H.; Abe, M. *Nanoscale Res. Lett.* **2010**, *5* (11), 1829–1835.
- (45) Andersson, M.; Osterlund, L.; Ljungstrom, S.; Palmqvist, A. *J. Phys. Chem. B.* **2002**, *106*, 10674–10679.
- (46) Zhou, J.; Song, B.; Zhao, G.; Han, G. *Nanoscale Res. Lett.* **2012**, *7* (1), 217.
- (47) Wu, M.; Lin, G.; Chen, G.; Wang, D.; He, S.; Feng, R. X. *Chem. Mater.* **2002**, 1974–1980.
- (48) Yin, H.; Wada, Y.; Kitamura, T.; Kambe, S.; Murasawa, S.; Mori, H.; Sakata, T.; Yanagida, S. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11* (6), 1694–1703.
- (49) Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A.W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 2201–2218.
- (50) Rodríguez-Reinoso, F.; Molina-Sabio, M. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1998**, *76–77*, 271–294.
- (51) Carrot, P. J. M.; Sing K. S. W. *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 1835–1840.

- (52) McEnaney, B. (Ed.). *Characterization of Porous Solids IV*; Royal Society of Chemistry, 1997.
- (53) Cazorla-Amorós, D; Alcañiz-Monge, J.; Linares-Solano, A. *Langmuir* 1996, *12*, 2820–2824.
- (54) Román-Martínez, M. C.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A.; Salinas-Martínez de Lecea, C. *Appl. Catal. A Gen.* **1994**, *116* (1–2), 187–204.
- (55) Cazorla-Amorós, D.; Alcañiz-Monge, J.; Casa-Lillo, M. A.; Linares-Solano, A. *Langmuir*. **1998**, *14* (16), 4589-4596.
- (56) Akurati, K. K.; Vital, A.; Fortunato, G.; Hany, R.; Nueesch, F.; Graule, T. *Solid State Sci.* **2007**, *9*, 247–257.
- (57) Gregg, S. J.; Sing, K. S. W. *Adsorption, surface area, and porosity*, 2nd ed.; Academic Press, 1982.
- (58) Dubinin, M. M. *Chem. Rev.* **1960**, *60* (2), 235–241.
- (59) Rodríguez-Reinoso, F.; Linares- Solano, A. *Chem. Phys. Carbon* **1989**, *21*, 1–146.
- (60) Lowel, S.; Shields, J. E.; Thomas, M. A.; Thommes, T. M. *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size, and density*; Kluwer Academic Publishers, 2004.
- (61) Zhu, K.; Egeblad, K.; Christensen, C. H. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2008**, *174*, 285–288.
- (62) Spurr, R. A.; Myers, H. *Anal. Chem.* **1957**, *29* (5), 760–762.
- (63) Zhang, H.; Banfield, J. F. *Phys. Chem. B.* **2000**, *104*, 3481–3487.
- (64) Gribb, A. A.; Banfield, J. F. *Am. Mineral.* **1997**, *82*, 717–728.
- (65) Jensen, H.; Joensen, K. D.; Jørgensen, J. E.; Pedersen, J. S.; Søgaaard, G. *J. Nanoparticle Res.* **2004**, *6* (5), 519–526.
- (66) Cano-Casanova, L.; Amorós-Pérez, A.; Ouzzine, M.; Lillo-Ródenas, M. A.; Román-Martínez, M. C. *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, *220*, 645–653.
- (67) Brown, M. E. *Introduction to thermal analysis: techniques and applications*; Kluwer Academic Publishers, 2001.

- (68) Faraldos, M.; Goberna, C (Eds.). *Técnicas de análisis y caracterización de Materiales*; Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2003.
- (69) Di Paola, A.; Bellardita, M.; Palmisano, L.; Barbierikova, Z.; Brezová, V. J. *Photochem. Photobiol. A. Chem.* **2014**, 273, 59-67.